

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226432

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl.

C08F 30/08
G03F 7/039
G03F 7/075
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-037403

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.2000

(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN

WATANABE ATSUSHI

HARADA YUJI

(54) POLYMER COMPOUND, CHEMICAL AMPLIFICATION RESIST MATERIAL AND METHOD FOR FORMING PATTERN

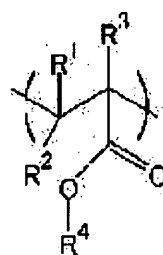
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material responsive to a high-energy ray, having excellent sensitivity, resolution and oxygen plasma etching resistance at a wavelength of ≤ 200 nm, especially ≤ 170 nm, consequently the resist material capable of being made into a resist material having a slight absorption especially at an exposure wavelength of F2 excimer laser due to these characteristics, readily forming a pattern which is fine and yet vertical to a substrate, therefore suitable as a fine pattern forming material for producing a very large scale integration.

SOLUTION: This a polymer compound is characterized

in that a main chain contains a fluorinated acrylic derivative of the following general formula (1) (R_1 , R_2

and R_3 are each a hydrogen atom, a fluorine atom, a 1-20C straight- chain, branched chain or cyclic alkyl group or fluorinated alkyl group and at least one of R_1 , R_2 and R_3 contains a fluorine atom; R_4 is a silicon-containing containing at least one silicon atom) as a repeating unit.



(1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-226432

(P2001-226432A)

(43)公開日 平成13年8月21日(2001.8.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル(参考)
C 0 8 F 30/08		C 0 8 F 30/08	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 1 0 0
7/075	5 1 1	7/075	5 1 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 34 頁)

(21)出願番号 特願2000-37403(P2000-37403)

(22)出願日 平成12年2月16日(2000.2.16)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 淳

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

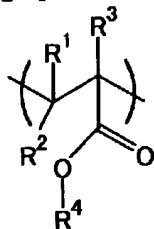
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

【解決手段】 下記一般式(1)で示される、主鎖がフッ素化されたアクリル誘導体を繰り返し単位として含むことを特徴とする高分子化合物。

【化1】



(1)

(式中、R¹、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R¹、R²、R³の少なくとも1つはフッ素原子を含む。R⁴は少なくとも1つの珪素原子を含む珪素含有基である。)

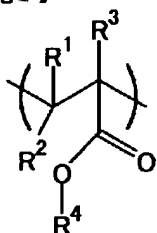
【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下特には170nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優

れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF2エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される、主鎖がフッ素化されたアクリル誘導体を繰り返し単位として含むことを特徴とする高分子化合物。

【化1】

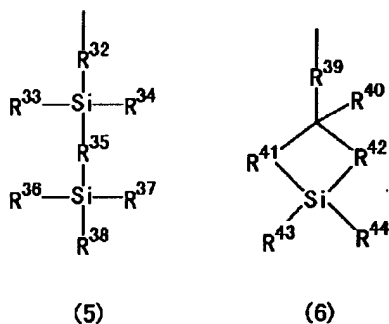
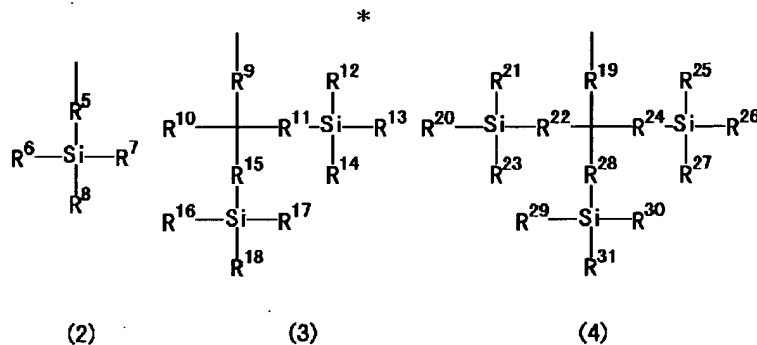


(1)

* (式中、 R^1 , R^2 , R^3 は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも1つはフッ素原子を含む。 R^4 は少なくとも1つの珪素原子を含む珪素含有基である。)

【請求項2】 一般式(1)中における珪素含有基 R^4 が、下記一般式(2)~(6)で示される請求項1記載の高分子化合物。

【化2】



(式中、 R^5 , R^9 , R^{11} , R^{15} , R^{19} , R^{22} , R^{24} , R^{28} は単結合又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基であり、 R^{10} は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 R^6 , R^7 , R^8 , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{20} , R^{21} , R^{23} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{29} , R^{30} , R^{31} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は隣接する珪素原子と直接又は酸素原子もしくはアルキレン基を介して結合するシリル基又はシロキシ基である。あるいは、 R^6 , R^7 , R^8 のうち2つの基、 R^{10} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} のうち2つの基、 R^{20} , R^{21} , R^{23} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{29} , R^{30} , R^{31} のうち2つの基が互いに結合して珪素原子と共に環を形成してもよい。 R^{32} は単結合又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の※50

※アルキレン基であり、 R^{35} は酸素原子又は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、 R^{33} , R^{34} , R^{36} , R^{37} , R^{38} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は隣接する珪素原子と直接又は酸素原子もしくはアルキレン基を介して結合するシリル基又はシロキシ基である。あるいは、 R^{36} , R^{37} , R^{38} のうち2つの基が互いに結合して珪素原子と共に環を形成してもよい。 R^{39} は単結合又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 R^{41} , R^{42} は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状の $SiR^{45}R^{46}$ 基が介在してもよいアルキレン基であり、 R^{40} , R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は隣接する珪素原子と直接又は酸素原子もしくはアルキレン基を

介して結合するシリル基又はシロキシ基である。)

【請求項3】 請求項1又は2記載の高分子化合物を含むことを特徴とするフォトリソレジスト組成物。

【請求項4】 (A) 請求項1又は2記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】 更に、塩基性化合物を含有する請求項4記載のレジスト材料。

【請求項6】 更に、溶解阻止剤を含有する請求項4又は5記載のレジスト材料。

【請求項7】 (1) 請求項4乃至6のいずれか1項に記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上の有機膜に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と、(4) 酸素プラズマを発生させるドライエッチング装置で上記有機膜を加工する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適した化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びに化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジスト材料の性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18ミクロンルールのデバイスの量産も可能となってきている。レジスト材料の高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に主流なレジスト材料となった。

【0003】 KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。かかる点から、透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリ

ル系やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号、WO97/33198号公報)が、更に0.10μm以下の微細化が期待できるF2(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル系では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。

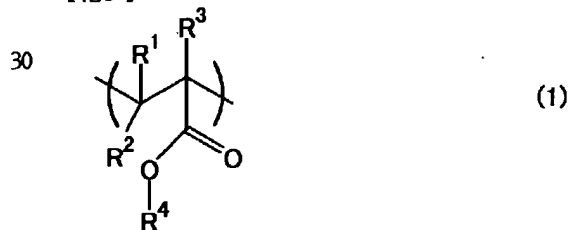
【0004】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、KrF、ArFリソグラフィーだけでなく、F2リソグラフィーにおいても、高感度、高解像度を有し、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できるのみならず、耐熱性に優れたパターンを形成することができる化学増幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物及び該化合物をベースポリマーとして含有する化学増幅レジスト材料並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)で示される、主鎖がフッ素化されたアクリル誘導体を繰り返し単位として含み、かつ珪素含有基を有する高分子化合物をベースとする樹脂を用いることによって、上記目的が有効に達成されるレジスト材料が得られることを知見した。

【0006】

【化3】



(式中、R¹、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R¹、R²、R³の少なくとも1つはフッ素原子を含む。R⁴は少なくとも1つの珪素原子を含む珪素含有基である。)

【0007】 即ち、本発明者の検討によると、ポリビニルフェノールにおいては160nm付近の透過率が若干向上するが、実用レベルにはほど遠く、カルボニル、炭素炭素間の2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した。

【0008】 しかしながら、環構造や炭素炭素間の2重結合は、ドライエッチング耐性の向上に大きく寄与しており、ベンゼン環を排除して、エッチング耐性を向上するために脂環構造を導入したArF用のポリマーはカルボン酸で溶解性を出しているために、透明性の確保が難

しい。そこで、本発明者は、更に検討を進めた結果、透明性を向上させる手段として、フッ素で置換されたポリマーを用いることが効果的であること、特にArFレジストとして用いられているアクリルポリマーの透明性を向上することを検討し、主鎖がフッ素置換されたアクリル誘導体を用いることが有効であることを知見した。

【0009】波長の短波長化において問題となるのは透明性の低下だけでなく、ポジ型レジスト材料の場合、露光量を上げていったときに露光部が溶解しなくなるネガ化現象が起きることであるという指摘がある。ネガ化した部分はアルカリ現像液だけでなくアセトンなどの有機溶剤にも不溶となるので、分子間同士が架橋してゲル化が起きていると考えられる。架橋の原因の一つとして、ラジカルの発生が考えられる。短波長化により、露光エネルギーが増大し、F2(157nm)露光においては、C-C結合やC-H結合までもが励起されるだけのエネルギーが照射され、励起によってラジカルが発生し、分子同士が結合する可能性がある。ArF露光用に用いられる脂環式構造を持つポリマー、例えば、ポリノルボルネンなどでは、特に顕著なネガ化現象が観察された。脂環基は橋頭部に多くのC-H結合を持つため、架橋が進行し易い構造と考えられる。一方、架橋を防止するために、 α メチルスチレン又はこの誘導体が効果的であることはよく知られている。しかしながら、 α メチルスチレンによってネガ化を緩和することはできても、完全に防止することはできなかった。VUV領域においては酸素の吸収が大きいので、窒素やArなどの不活性ガスによってバージされ、1ppm以下の濃度にまで酸素濃度を落とした状態で露光される。酸素は有効なラジカルトラップ剤であるので、発生したラジカルの寿命が長く、架橋が進行し易くなっていると考えられる。そこで更に検討を進めた結果、レジストポリマーの種類では、特にポリヒドロキシスチレン系をベースポリマーとしたレジストにおいて、顕著なネガ化現象が観察された。それに比べて、アクリレートベースとしたレジストにおいてはネガ化現象があまり見られず、フッ素化された主鎖をもつポリアクリレートベース樹脂として用いることによって、透明性とアルカリ可溶性を確保したレジスト材料が得られることを見出した。

【0010】しかしながら、単層レジストとしてエッチング耐性まで考慮した実用的な膜厚、例えば300nmにおける透過率はKrFにおけるポリヒドロキシスチレン、ArFにおけるアクリレートあるいはノルボルネンに比べてかなり低く、単層レジストとしての解像性も十分であるとは考えにくい。それに比べて2層レジストはかなりの薄膜化が可能なので、透過率の影響を低下でき、高解像が期待できる。

【0011】従来、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには、2層レジスト法が優れているとされる。単層レジスト法は上記ポリマーの透過率の影響だ

けでなく、未だ基板段差の問題、基板からの光反射の問題、パターン倒れなどによる高アスペクト比のパターン形成が困難な問題があり、今後更に実用に供することが難しいのが現状である。一方、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子化合物であることが必要であるということが知られている。シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン(フェノール性水酸基の一部をt-Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたシリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案されている(特開平7-118651号公報、SPIE Vol. 1952(1993)377等)。また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコン含有ポリマーも提案されている(特開平9-110938号公報)。

【0012】ドライエッチング耐性は、従来エッチングの選択比で議論されることが殆どであった。例えば、J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 5 No. 3(1992)p439, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. and Technol. Vol. 130, No. 1 January(1983)p143, SPIE Vol. 2724 p365(1996)など、多くの論文において、単層レジストのドライエッチング選択比を数々のパラメータで表すことが試みられた。例えば、大西パラメータ、リングパラメータなどがその代表例である。しかしながら、最近ドライエッチング後、レジスト表面に微細なラフネスが発生し、基板加工してレジスト除去した後にレジストのラフネスが転写されるという問題が生じている点が指摘された(SPIE Vol. 3678 p1209(1999))。本発明者が種々検討した結果、エッチング後のラフネスが発生するのは、CF₄、CHF₃、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀などのフロン系ガスを用いてSiO₂をドライエッチングするときに発生し、更にRFパワーを高くして高選択のエッチング、即ち酸化膜が早くエッチングされる高スループットを狙った条件でラフネスが増大することを見出した。更に、ArF単層レジストに用いられるポリマーの種類でラフネスが大きく異なることがわかり、アクリル系のポリマーにおいては非常に大きなラフネスが発生した。それに比べて、ノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合ポリマー、ノルボルネンのホモポリマー系などのシクロオレフィン系ではラフネスが小さくなり、特に、ノルボルネンホモポリマーにおいては、KrF用のポリヒドロキシスチレンに比べても小さい値を得ることがわかった。この場合、アダマンタンをペンダントしたアクリルポリマーは、エッチングのスピード、即ち選択比において良好な値を示し、シクロ

オレフィン系ポリマーに比べても何ら遜色なかったが、酸化膜とレジストのエッチング速度比が3以上の高選択エッチングにおいて、エッチング後の表面をAFMで測定した表面粗さRmsがアクリル系で15nm以上、シクロオレフィン系で3nm以下という結果となり、エッチングの選択比が必ずしもエッチング後のラフネスと一致しないことがわかった。

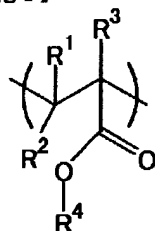
【0013】本発明者は、更に珪素含有レジストを用いた酸素プラズマエッチングにおける同様の検討を行った。アクリルペンダント型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング選択比がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いというところがいわれてきた。しかしながら、アクリルペンダント型、シルセスキオキサン型双方の珪素含有率を変えたポリマーを合成し、珪素含有率と酸素ガスエッチングのエッチング選択比の関係を求めたところ、ほぼ直線関係になることがわかった。このことから、従来アクリルペンダント型が酸素エッチング耐性に乏しいといわれてきたのは珪素含有率が低いことが原因であり、アクリルペンダント型においても珪素含有率を高くすれば十分なエッチング選択比を得ることができることを知見した。また、エッチング後の表面ラフネスについては、これはシルセスキオキサン型もアクリルペンダント型もさほど違いがなく、エッチング選択比の違いによっても変わらず、値としては2~3nmであり、単層レジストの酸化膜エッチングにおけるシクロオレフィン系ポリマーの時*

*と同じレベルであり、全く問題ないレベルであることを見出したものである。

【0014】本発明は上記知見に基づきなされたもので、本発明は、下記高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

【請求項1】下記一般式(1)で示される、主鎖がフッ素化されたアクリル誘導体を繰り返し単位として含むことを特徴とする高分子化合物。

【化4】

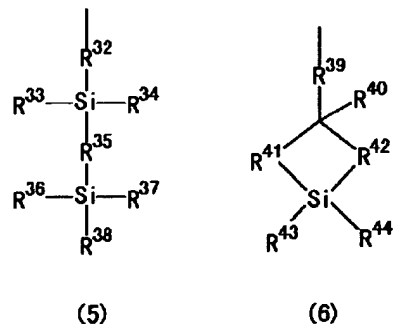
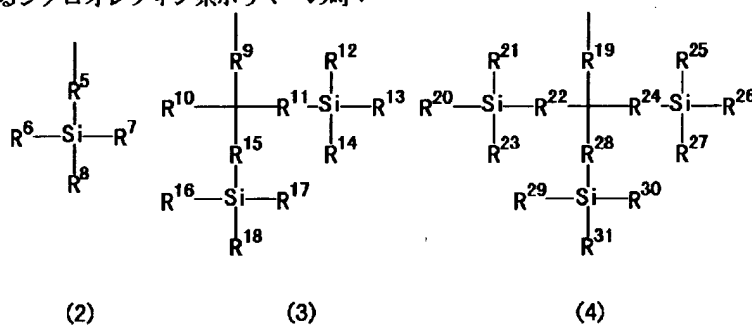


(1)

(式中、R¹, R², R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R¹, R², R³の少なくとも1つはフッ素原子を含む。R⁴は少なくとも1つの珪素原子を含む珪素含有基である。)

【請求項2】一般式(1)中における珪素含有基R⁴が、下記一般式(2)~(6)で示される請求項1記載の高分子化合物。

【化5】



(式中、R⁵, R⁹, R¹¹, R¹⁵, R¹⁹, R²², R²⁴, R²⁸は単結合又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基であり、R¹⁰は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基

である。 $R^6, R^7, R^8, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{20}, R^{21}, R^{23}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{29}, R^{30}, R^{31}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は隣接する珪素原子と直接又は酸素原子もしくはアルキレン基を介して結合するシリル基又はシロキシ基である。あるいは、 R^6, R^7, R^8 のうち2つの基、 $R^{10}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ のうち2つの基、 $R^{20}, R^{21}, R^{23}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{29}, R^{30}, R^{31}$ のうち2つの基が互いに結合して珪素原子と共に環を形成してもよい。 R^{32} は単結合又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基であり、 R^{35} は酸素原子又は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、 $R^{33}, R^{34}, R^{36}, R^{37}, R^{38}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は隣接する珪素原子と直接又は酸素原子もしくはアルキレン基を介して結合するシリル基又はシロキシ基である。あるいは、 R^{36}, R^{37}, R^{38} のうち2つの基が互いに結合して珪素原子と共に環を形成してもよい。 R^{39} は単結合又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 R^{41}, R^{42} は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のSi R^{45} R 46 基が介在してもよいアルキレン基であり、 $R^{40}, R^{43}, R^{44}, R^{45}, R^{46}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は隣接する珪素原子と直接又は酸素原子もしくはアルキレン基を介して結合するシリル基又はシロキシ基である。)

〔請求項3〕請求項1又は2記載の高分子化合物を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

〔請求項4〕(A)請求項1又は2記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

〔請求項5〕更に、塩基性化合物を含有する請求項4記載のレジスト材料。

〔請求項6〕更に、溶解阻止剤を含有する請求項4又は5記載のレジスト材料。

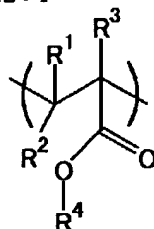
〔請求項7〕(1)請求項4乃至6のいずれか1項に記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上の有機膜に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスク

を介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と、(4)酸素プラズマを発生させるドライエッチング装置で上記有機膜を加工する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される、主鎖がフッ素化されたアクリル誘導体を繰り返し単位として含むものである。

【0016】

【化6】



(1)

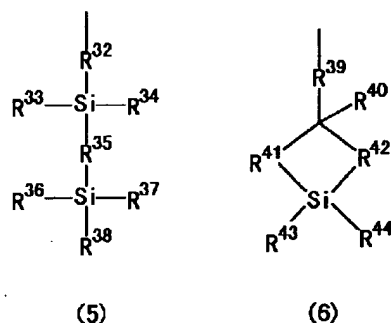
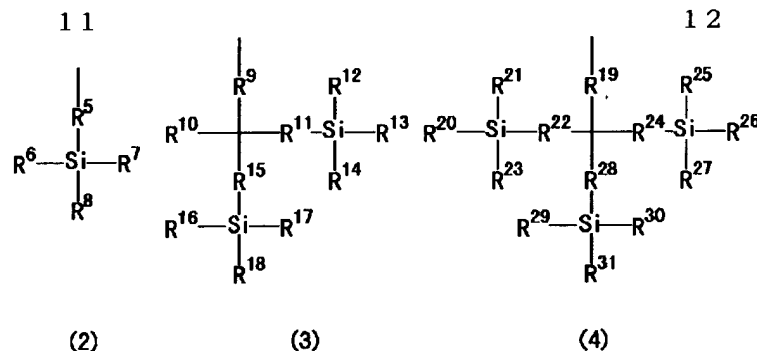
(式中、 R^1, R^2, R^3 は水素原子、フッ素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^1, R^2, R^3 の少なくとも1つはフッ素原子を含む。 R^4 は少なくとも1つの珪素原子を含む珪素含有基である。)

【0017】この場合、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示でき、特に炭素数1~12、とりわけ炭素数1~10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘptaフルオロプロピル基などが挙げられる。

【0018】一方、 R^4 の珪素含有基としては、下記一般式(2)~(6)で示されるものが挙げられる。

【0019】

【化7】



(式中、R⁵, R⁹, R¹¹, R¹⁵, R¹⁹, R²², R²⁴, R²⁸は単結合又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基であり、R¹⁰は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R⁶, R⁷, R⁸, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R²⁰, R²¹, R²³, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁹, R³⁰, R³¹は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は隣接する珪素原子と直接又は酸素原子もしくはアルキレン基を介して結合するシリル基又はシロキシ基である。あるいは、R⁶, R⁷, R⁸のうち2つの基、R¹⁰, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸のうち2つの基、R²⁰, R²¹, R²³, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁹, R³⁰, R³¹のうち2つの基が互いに結合して珪素原子と共に環を形成してもよい。R³²は単結合又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基であり、R³⁵は酸素原子又は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、R³³, R³⁴, R³⁶, R³⁷, R³⁸は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は隣接する珪素原子と直接又は酸素原子もしくはアルキレン基を介して結合するシリル基又はシロキシ基である。あるいは、R³⁶, R³⁷, R³⁸のうち2つの基が互いに結合して珪素原子と共に環を形成してもよい。R³⁹は単結合又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、R⁴¹, R⁴²は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のSiR⁴⁵R⁴⁶基が介在してもよいアルキレン基であ

*り、R⁴⁰, R⁴³, R⁴⁴, R⁴⁵, R⁴⁶は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は隣接する珪素原子と直接又は酸素原子もしくはアルキレン基を介して結合するシリル基又はシロキシ基である。)

【0020】ここで、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基としては、R¹で例示したものを挙げることができる。また、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基としては、上記アルキル基より水素原子が1個脱離したものを例示することができ、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ジメチルメチレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。炭素数6~20のアリール基としては、フェニル基、キシリル基、トリル基などが挙げられる。更に、直接又は酸素原子(-O-)もしくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基等の好ましくは炭素数1~6、特に1~3のアルキレン基を介して珪素原子と結合するシリル基、シロキサン基としては、トリオルガノシリル基(珪素原子に結合する各有機基は、炭素数1~6のアルキル基が好ましい)、例えばトリメチルシリル基や、-(SiR¹R²O)_nSiR³R⁴R⁵(R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ビニル基等のアルケニル基などの1価炭化水素基を示し、nは1~20、特に1~10の整数であり、例えば末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチル(ポリ)シロキシ基である。また、R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R

13

14

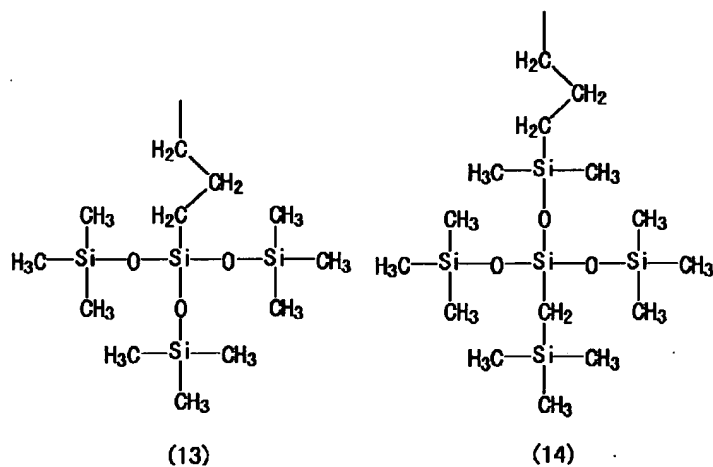
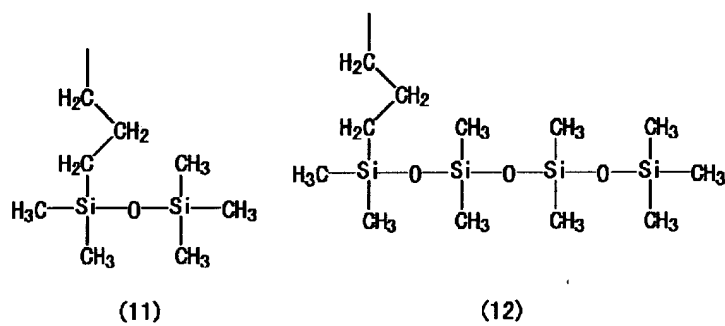
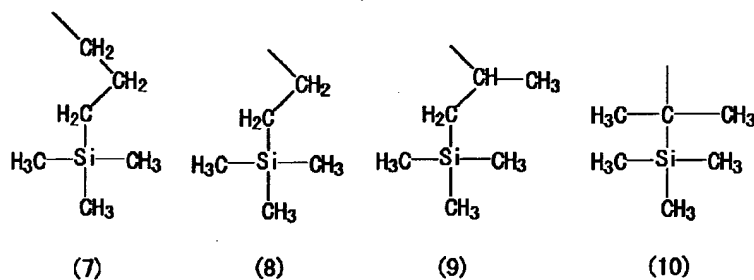
20, R²¹, R²³, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁹, R³⁰, R³¹, R³⁶, R³⁷, R³⁸が珪素原子と結合して環を形成する基である場合、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、又は $-(SiR R' O)_m-$ (R, R' は上記と同じ、mは1～20、特に1～10の整数)である。

*【0021】上記R⁴で示される珪素含有基として具体的には、下記式(7)～(22)で示されるものを挙げることができるが、これに制限されるものではない。

【0022】

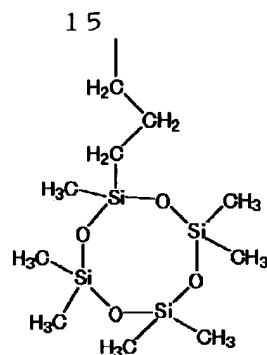
【化8】

*

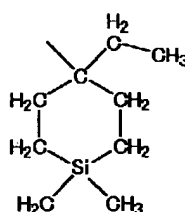


【0023】

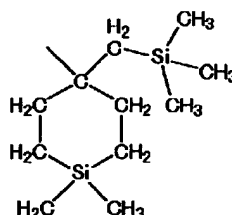
※40※【化9】



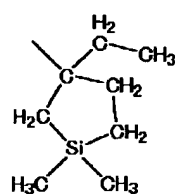
(15)



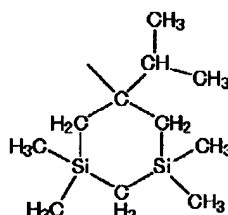
(16)



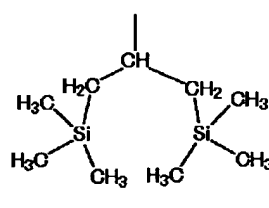
(17)



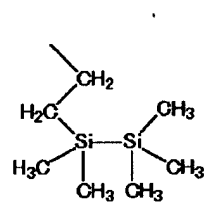
(18)



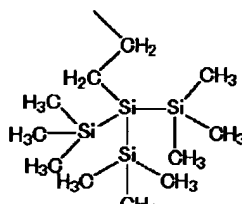
(19)



(20)



(21)

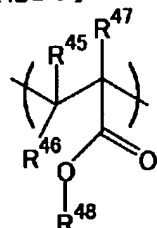


(22)

【0024】上記式(7)～(22)の置換基中、(8)、(9)、(10)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)は酸触媒による脱離反応が進行し、カルボン酸の発生が期待できる。しかし、その他の置換基の導入時には、酸脱離置換基を含むモノマーと共重合させることが好ましい。また、珪素含有酸脱離置換基だけで十分な溶解コントラストがとれない場合、他の酸脱離置換基との共重合を行うこともできる。

【0025】この場合、本発明の高分子化合物は、更に下記一般式(23)の繰り返し単位を有する。

【化10】

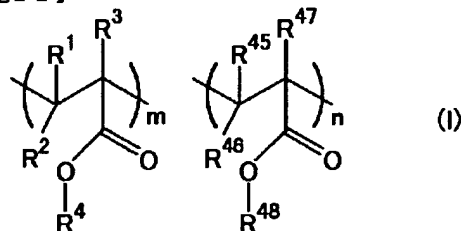


(23)

*素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、好ましくはR⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷の少なくとも1つはフッ素原子を含む。R⁴⁸は少なくとも1つの珪素原子を含む珪素含有基である。）

【0026】従って、本発明の高分子化合物は、下記一般式(I)で示される繰り返し単位を含む。

【化11】



(I)

【0027】ここで、m、nは正数で、m/(m+n)は0.1～0.9、好ましくは0.2～0.8、更に好ましくは0.3～0.7であることがよい。なお、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷はR¹、R²、R³で説明したものと同様のものを例示することができる。

(式中、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁷は水素原子、フッ素原子、炭*50

【0028】上記R⁴⁸で示される酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(24)、(25)で示される基、下記式(26)で示される炭素数4~40の三級アルキル基、炭素数1~6のトリアルキルシリル *



【0030】式(24)、(25)においてR⁴⁹、R⁵²は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。

【0031】R⁵⁰、R⁵¹は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。また、R⁵⁰とR⁵¹、R⁵⁰とR⁵²、R⁵¹とR⁵²はそれぞれ結合して環を形成してもよい。aは0~10の整数である。

【0032】より好ましくは、R⁴⁹~R⁵²は下記の基であることがよい。R⁴⁹は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(26)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル※

*基、炭素数4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0029】

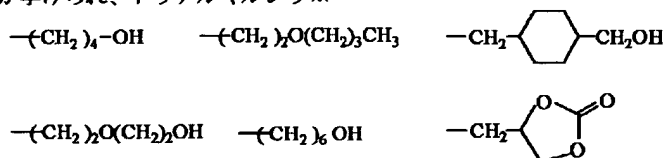
【化12】

※ル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサラン-4-イル基等が挙げられる。aは0~6の整数である。

【0033】R⁵⁰、R⁵¹は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。R⁵²は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0034】

【化13】



【0035】R⁵⁰とR⁵¹、R⁵⁰とR⁵²、R⁵¹とR⁵²とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁵⁰、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0036】上記式(24)の酸不安定基としては、具★50

★体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、

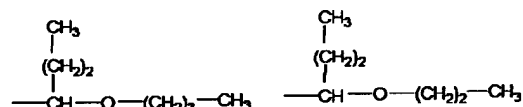
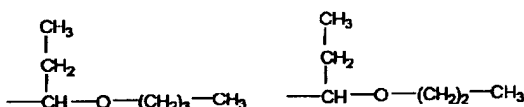
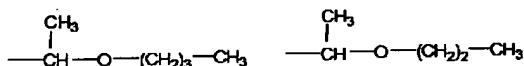
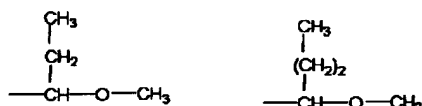
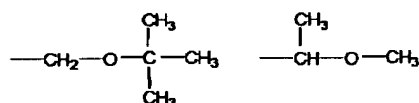
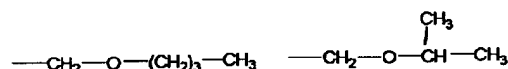
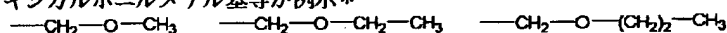
1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示*

* できる。

【0037】上記式(25)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0038】

【化14】



【0039】上記式(25)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(25)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0040】次に、式(26)において R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{53} と R^{55}

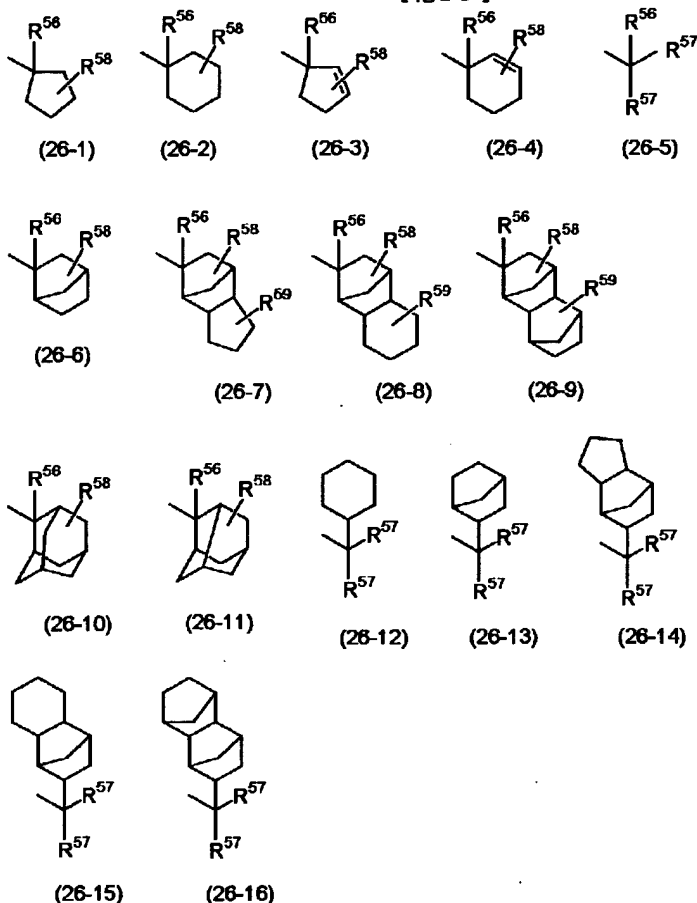
40※⁵⁴、R⁵³とR⁵⁵、R⁵⁴とR⁵⁵とは互いに結合して環を形成してもよい。環を形成する場合、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵はそれぞれ炭素数3～20、好ましくは4～16の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0041】式(26)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0042】また、三級アルキル基としては、下記に示

す式(26-1)～(26-16)を具体的に挙げることもできる。 *【0043】

【化15】



【0044】ここで、 R^{56} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基等を例示できる。 R^{57} は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{58} 、 R^{59} は水素原子、又は炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよいアルキル基等の1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ (R は炭素数1～20、特に1～16のアルキル基、以下同じ)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}-$ として含有又は介在することができる。

【0045】 R^{58} 、 R^{59} としては、水素原子、又は炭素数1～20、特に1～16のアルキル基、ヒドロキシア※50

※ルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルキル基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等を例示できる。

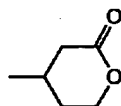
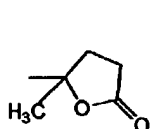
【0046】また、 R^{48} の酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0047】炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0048】

【化16】

23

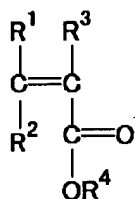


24

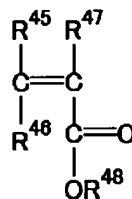
【0049】本発明の高分子化合物（フッ素含有ポリアクリレート化合物）は、上記式（1）の繰返し単位を与える下記一般式（1a）で示されるモノマー及び必要に応じて下記一般式（23a）で示されるモノマーを用いて製造することができる。

【0050】

【化17】



(1a)



(23a)

10

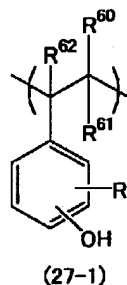
*（式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^{45} \sim R^{48}$ は上記と同じ。）

【0051】この場合、本発明のフッ素含有ポリアクリレート化合物には、酸脱離性置換基含有モノマーからなる密着性を向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエッチング耐性を向上させるためのモノマーを更に加えて重合させることができる。密着性向上のためのモノマーとしては、フェノール、酸無水物、エステル（ラクトン）、カーボネート、アルコール、カルボン酸、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、本発明の高分子化合物は、例えば下記に示す式（27-1）～（27-41）の繰返し単位を含むことができる。

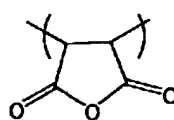
【0052】

【化18】

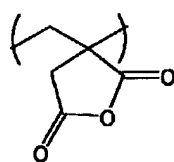
* 20



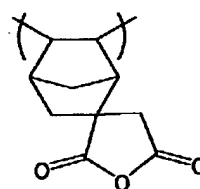
(27-1)



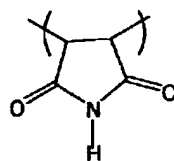
(27-2)



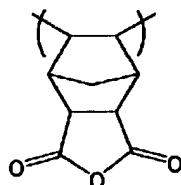
(27-3)



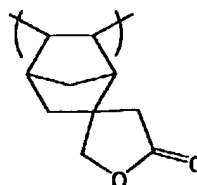
(27-4)



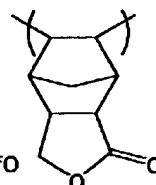
(27-5)



(27-6)



(27-7)



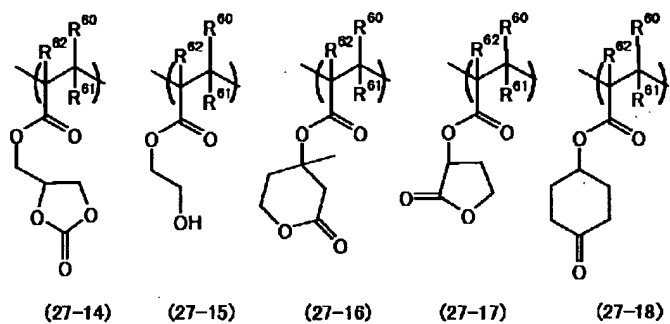
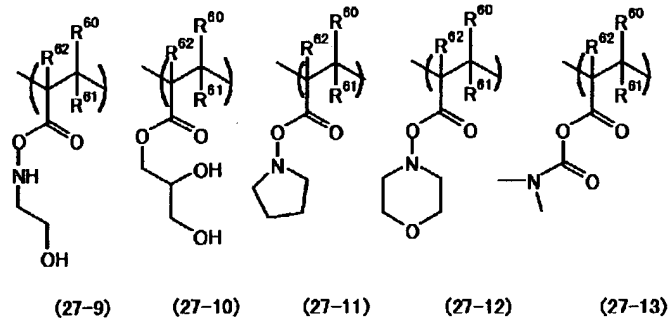
(27-8)

【0053】

※ ※【化19】

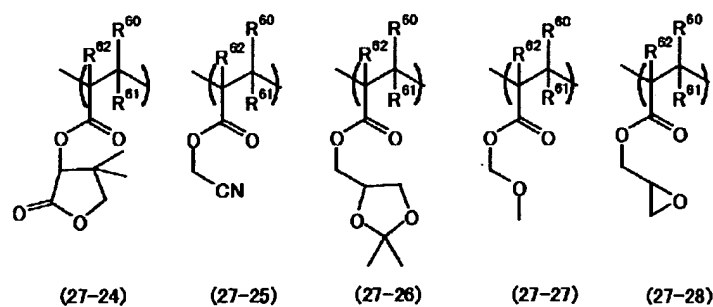
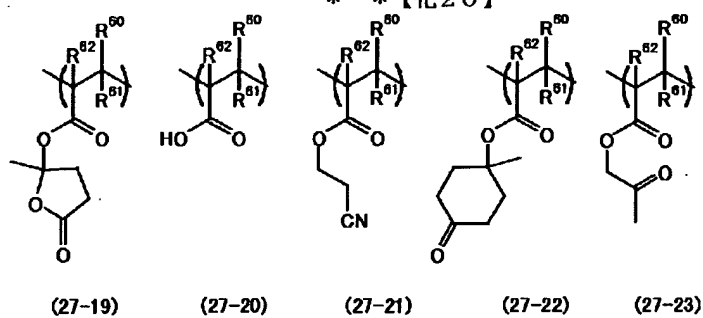
25

26



【0054】

* * 【化20】

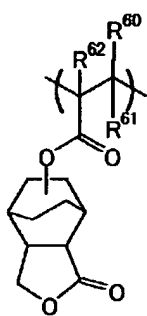


【0055】

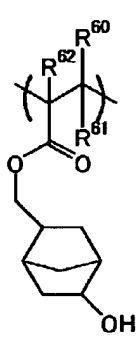
※ ※ 【化21】

27

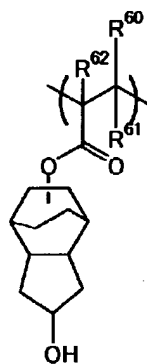
28



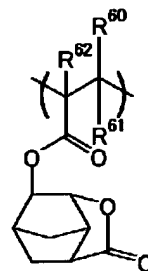
(27-29)



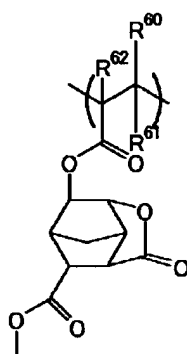
(27-30)



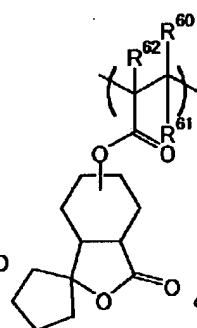
(27-31)



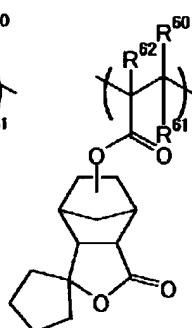
(27-32)



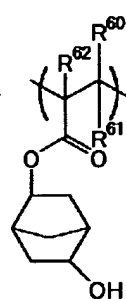
(27-33)



(27-34)



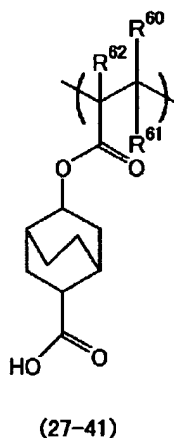
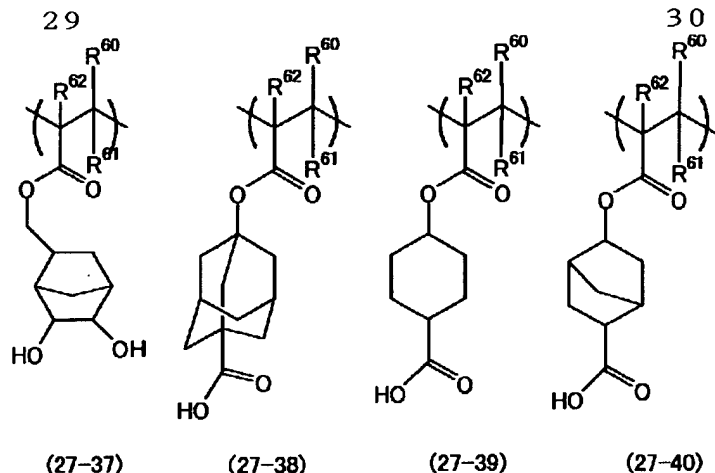
(27-35)



(27-36)

【0056】

* * 【化22】



【0057】式中 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、好ましくは R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} の少なくとも1つはフッ素原子を含む。アルキル基、フッ素化されたアルキル基の具体例は上述した通りである。

【0058】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記モノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤（あるいは触媒）の種類、開始の方法（光、熱、放射線、プラズマなど）、重合条件（温度、圧力、濃度、溶媒、添加物）などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合（アニオン重合）などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0059】なお、上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000～1,000,000、特に2,000～100,000とすることが好ましい。

【0060】本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型のポジ型レジスト材料として使用するこ

*とができる。

30 【0061】従って、本発明は、(A)上記高分子化合物（ベース樹脂）、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【0062】この場合、これらレジスト材料に、更に(D)塩基性化合物、(E)溶解阻止剤を配合してもよい。

40 【0063】ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶剤であれば何れでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエ

チルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。また、フッ素化された有機溶剤も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセテール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘptaフルオロブチレート、エチルヘptaフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロビルベート、S-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘptaフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘptaフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジエン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘptaフルオロペンタン-2, 4-ジエン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘptaフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘptaフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデカノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジエン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ-2, 5-ジメチル-3, 6

-ジオキサンアニオンニック酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサノナン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリベンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トリフルオロブタノール-1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエンなどが挙げられる。

【0064】本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0065】なお、有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100重量部に対して200~5,000重量部、特に400~3,000重量部である。

【0066】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(28)のオニウム塩、式(29)のジアゾメタン誘導体、式(30)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イールスルホネート誘導体等が挙げられる。



(但し、 R^{70} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを

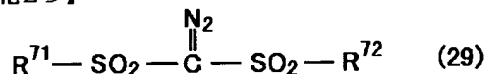
33

表し、bは2又は3である。)

【0067】R⁷⁰のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフルート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0068】

【化23】



(但し、R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、R⁷⁴, R⁷⁵は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R⁷⁴, R⁷⁵はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0071】R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R⁷¹, R⁷²で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R⁷⁴, R⁷⁵のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0072】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-*

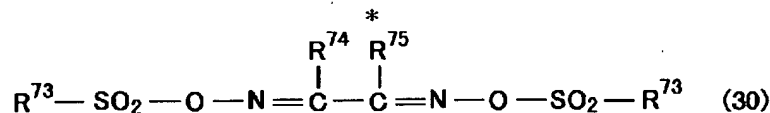
34

* (但し、R⁷¹, R⁷²は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基、又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0069】R⁷¹, R⁷²のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0070】

【化24】



※ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘ

キシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-

o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0073】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100

重量部に対して0.2~1.5重量部、特に0.5~8重量部とすることが好ましく、0.2重量部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、1.5重量部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0074】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0075】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0076】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニル

アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0077】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、プトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ヒペリジン誘導体、ヒペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキ

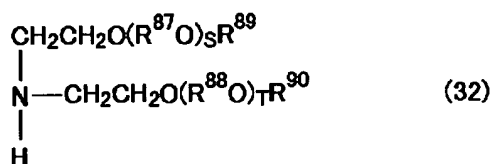
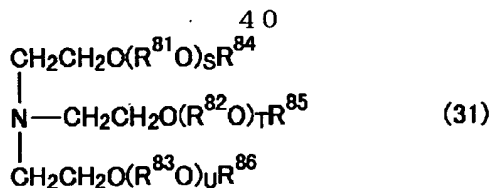
サリン誘導体、フタラジン誘導体、アリン誘導体、アテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0078】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-アロバンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-アロバンジオール、8-ヒドロキシクロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トリパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0079】更に、下記一般式(31)及び(32)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0080】

【化25】



(式中、 R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{87} , R^{88} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{89} , R^{90} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{84} と R^{85} 、 R^{85} と R^{86} 、 R^{84} と R^{86} 、 R^{84} と R^{85} と R^{86} 、 R^{89} と R^{90} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S, T, Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S, T, U=0のとき、 R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{89} , R^{90} は水素原子を含まない。)

【0081】ここで、 R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{87} , R^{88} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0082】また、 R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{89} , R^{90} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0083】更に、 R^{84} と R^{85} 、 R^{85} と R^{86} 、 R^{84} と R^{86} 、 R^{84} と R^{85} と R^{86} 、 R^{89} と R^{90} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0084】S, T, Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0085】上記(31)、(32)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキ

10

20

30

40

【0089】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3, 3', 5, 5' - テトラフルオロ [(1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジー - トキシルカルボニル]、4, 4' - [2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメチル) エチリデン] ビスフェノール - 4, 4' - ジー - トキシルカルボニル、ビス (4 - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタン、ビス (4 - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) メタン、ビス (4 - tert - ブトキシフェニル) メタン、ビス (4 - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル) メタン、ビス (4 - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) メタン、ビス (4 - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) メタン、ビス (4 - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) メタン、2, 2 - ビス (4' - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ)) プロパン、2, 2 - ビス (4' - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4' - tert - ブトキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4' - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4' - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) プロパン、4, 4 - ビス (4' - (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) 吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス (4' - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス (4' - tert - ブトキシフェニル) 吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス (4 - tert - ブトキシカルボニルオキシフェニル) 吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス (4' - tert - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス (4' - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) 吉草酸 tert - ブチル、4, 4 - ビス (4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル)

ル) 吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸-1, 1-エーテル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸-エーテル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸-エーテル、コール酸-エーテル、デオキシコール酸-エーテル、アダマンタンカルボン酸-エーテル、アダマンタン酢酸-エーテル、[1, 1'-ビスシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラ-エーテル]等が挙げられる。

【0090】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。20重量部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0091】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0092】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキシド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業

(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0093】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術と酸素プラズマを用いたドライエッチングを採用して行うことができる。

【0094】ここに、2層レジストプロセスを例示する。まずは、シリコンウェハー等の基板上に下地有機膜を形成する。下地有機膜は酸素プラズマエッチングで加工される炭素原子を主体とした有機膜であり、酸素ガスエッチングの後には、基板加工のためのエッチングを行う。基板加工のエッチングは、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 SbF_5 、 AsF_5 などのフロン系ガス、 Cl_2 、 Br_2 、 BBr_3 、 BCl_3 、 HCl 、 HBr などの塩素系ガスが一般的であるが、酸素エッチングされ易く、基板エッチングに強い材料として、珪素原子を含まない炭化水素系ポリマーをベースとしたものが好ましく、ノボラックやポリヒドロキシステレン及びこれらの誘導体が一般的に用いられるが、ノボラックはポリマーでなく、感光剤を含むノボラックレジストでもよい。下地膜はスピンコートにより製膜し、200~400℃の温度でハードベークして緻密化し、0.1~3μmとすることができる。上層レジストと下層レジストとの間にミキシングや下層レジストによる上層レジストの酸失活によって矩形なパターンが形成できない場合、間に中間層を設けることもできる。次いで、珪素含有レジストをスピンコーティング等の手法で膜厚が0.01~1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリベークする。次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより、基板上に2層レジストのパターンが形成される。

45

【0095】更に酸素ガスをエッチャントガスとした酸素プラズマエッチングによって下地のレジストパターンを加工する。エッチング中珪素含有レジストは酸化されて二酸化珪素となり、これをマスクとして下地層のエッチングが進行する。なお、エッチャントガスとして二酸化硫黄やAr、He、N₂などの不活性ガスを添加して、エッチングスピードや形状をコントロールすることは任意である。

【0096】本発明材料の露光は、特に高エネルギー線の中でも254～120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0097】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下特に170nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性※20

46

*に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

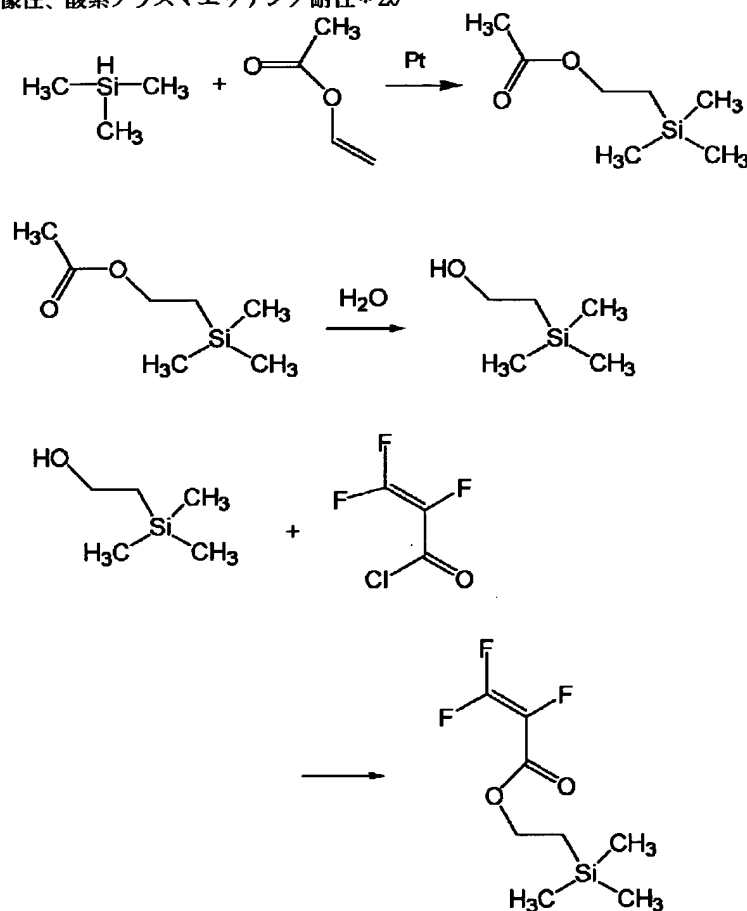
【0098】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0099】[珪素含有モノマー1～11の合成]下記に示す合成経路に従い、トリメチルシランと酢酸ビニルとを白金触媒の存在下で付加反応（ハイドロシリレーション）させ、得られた付加反応生成物を加水分解した後、トリフルオロアクリロイルクロライドと脱塩酸反応させることにより、珪素含有モノマー1を得た。また、同様にして珪素含有モノマー2～11を得た。

【0100】

【化26】

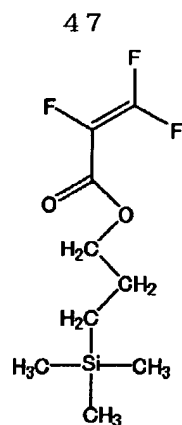


【0101】

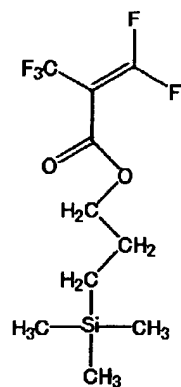
※ ※【化27】

(25)

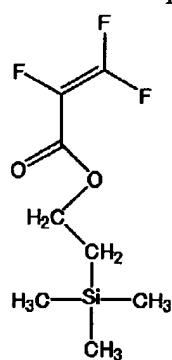
特開2001-226432



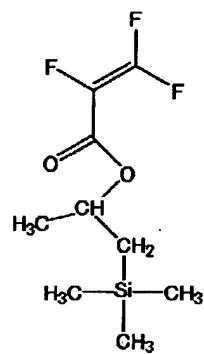
珪素含有モノマー 1



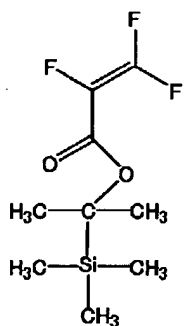
珪素含有モノマー 2



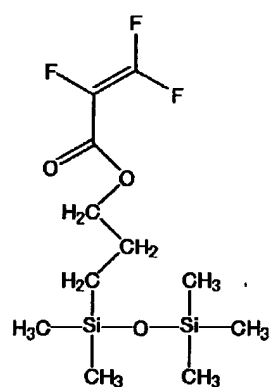
珪素含有モノマー 3



珪素含有モノマー 4



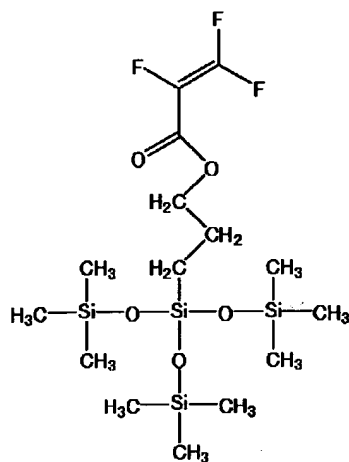
珪素含有モノマー 5



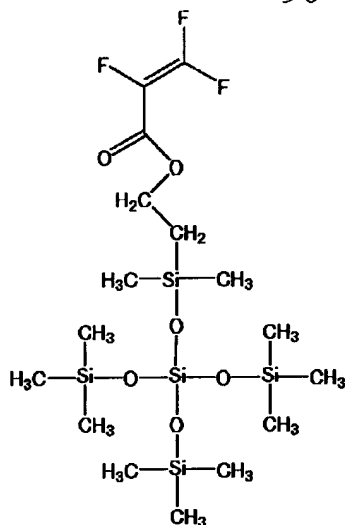
珪素含有モノマー 6

【0102】

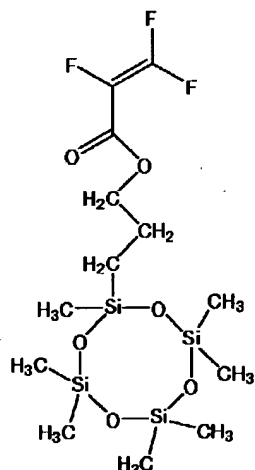
* 30 * 【化28】



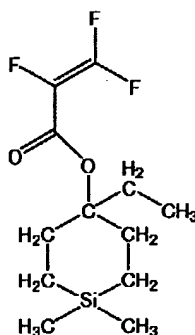
珪素含有モノマー 7



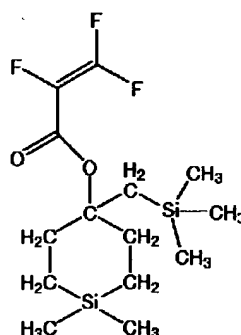
珪素含有モノマー 8



珪素含有モノマー 9



珪素含有モノマー 10



珪素含有モノマー 11

【0103】[合成例1] ポリマー1: ポリ(2, 3, 3-トリフルオロアクリル酸エチルシクロペンチル) - co - ポリ(2, 3, 3-トリフルオロアクリル酸 γ -ブチロラクトン) - co - ポリ(2, 3, 3-トリフルオロアクリル酸3-プロピルトリメチルシリル) 0.3 : 0.3 : 0.4 重合体の合成

500ml のフラスコ中で珪素含有モノマー1を18g、下記酸脱離モノマーを11g、下記密着性モノマー10gをトルエン120mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.74gを仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

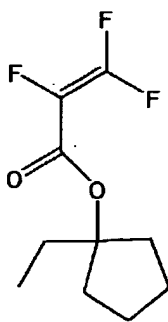
【0104】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈殿させた。更に得られたポリマーをアセトンに溶かし、メタノール5L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このように*50

*して得られた23gの白色重合体[ポリ(2, 3, 3-トリフルオロアクリル酸エチルシクロペンチル) - co - ポリ(2, 3, 3-トリフルオロアクリル酸 γ -ブチロラクトン) - co - ポリ(2, 3, 3-トリフルオロアクリル酸3-プロピルトリメチルシリル)]は、光散乱法により重量平均分子量が9,800g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.90の重合体であることが確認できた。

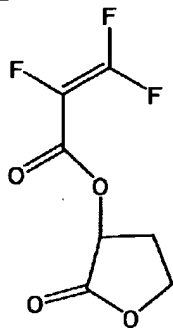
【0105】

【化29】

51



酸脱離モノマー



密着性モノマー

【0106】[合成例2] ポリマー2の合成

合成例1の珪素含有モノマー1を珪素含有モノマー2に変えてポリマー2を得た。光散乱法により重量平均分子量が8,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が2.00の重合体であることが確認できた。

【0107】[合成例3] ポリマー3の合成

合成例1の珪素含有モノマー1を珪素含有モノマー3に変えて、密着性モノマーとの共重合でポリマー3を得た。光散乱法により重量平均分子量が10,200g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.80の重合体であることが確認できた。

【0108】[合成例4] ポリマー4の合成

合成例3の珪素含有モノマー3を珪素含有モノマー4に変えてポリマー4を得た。光散乱法により重量平均分子量が12,200g/molであり、GPC溶出曲線よ

52

り分散度(=Mw/Mn)が1.70の重合体であることが確認できた。

【0109】[合成例5] ポリマー5の合成

合成例3の珪素含有モノマー3を珪素含有モノマー5に変えてポリマー5を得た。光散乱法により重量平均分子量が10,600g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.76の重合体であることが確認できた。

【0110】[合成例6] ポリマー6の合成

10 合成例1の珪素含有モノマー1を珪素含有モノマー6に変えてポリマー6を得た。光散乱法により重量平均分子量が7,800g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.96の重合体であることが確認できた。

【0111】[合成例7] ポリマー7の合成

合成例1の珪素含有モノマー1を珪素含有モノマー9に変えてポリマー7を得た。光散乱法により重量平均分子量が7,500g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.99の重合体であることが確認できた。

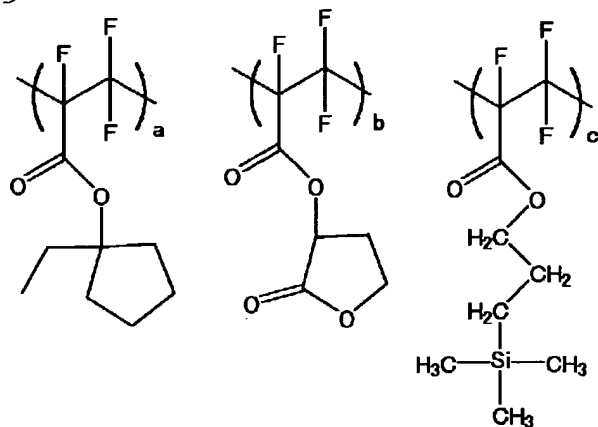
【0112】[合成例8] ポリマー8の合成

合成例7の酸脱離モノマーを珪素含有モノマー4に変えてポリマー8を得た。光散乱法により重量平均分子量が8,200g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.86の重合体であることが確認できた。

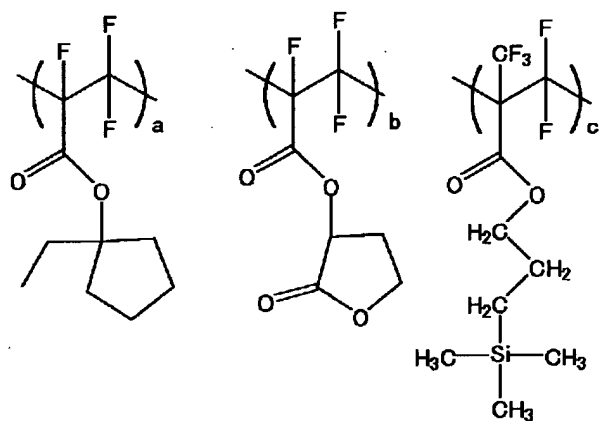
【0113】

【化30】

53



ポリマー1 $a : b : c = 0.3 : 0.3 : 0.4$



ポリマー2 $a : b : c = 0.3 : 0.3 : 0.4$

【0114】

【化31】

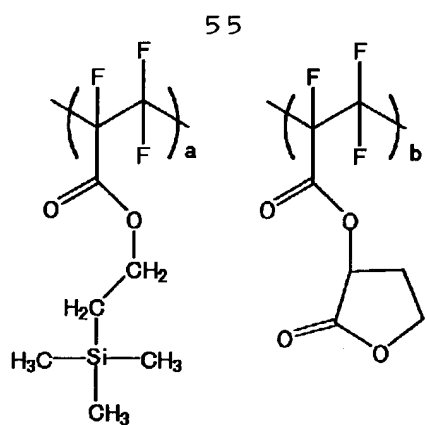
(29)

特開2001-226432

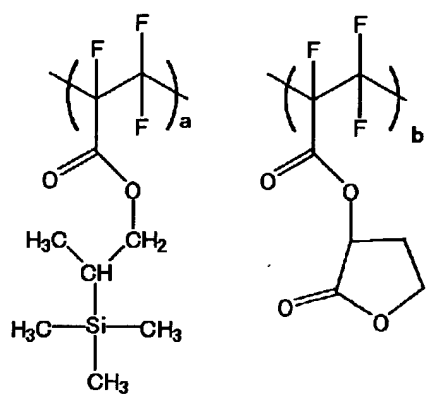
56

【0115】

【化32】



ポリマー3 a : b = 0.5 : 0.5



ポリマー4 a : b = 0.5 : 0.5

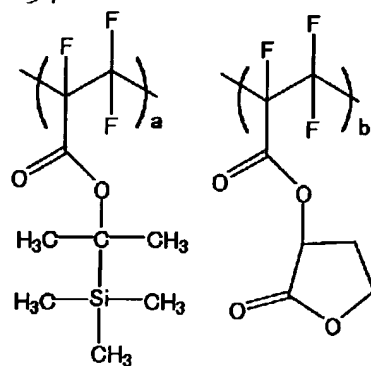
30

(30)

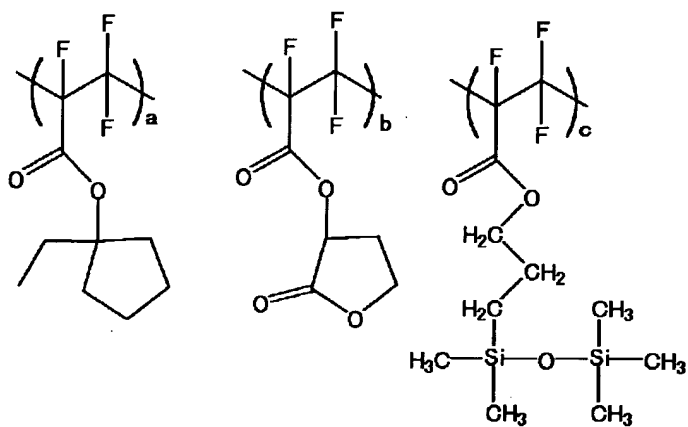
特開2001-226432

58

57



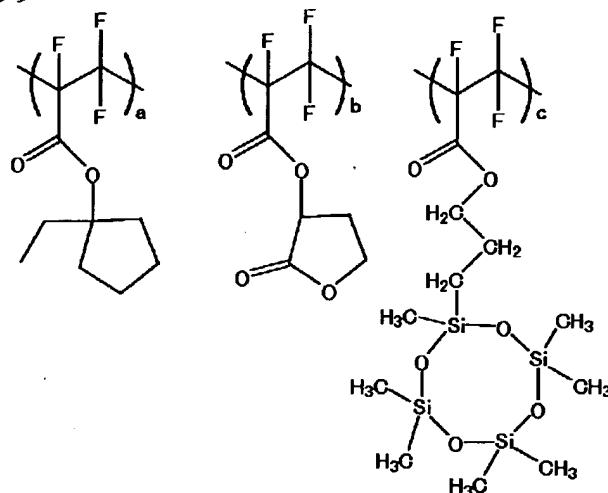
ポリマー5 $a : b = 0.5 : 0.5$



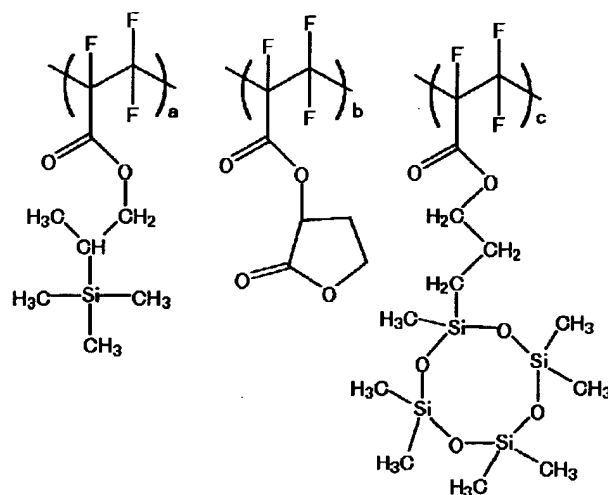
ポリマー6 $a : b : c = 0.4 : 0.4 : 0.2$

【0116】

30.【化33】



ポリマー7 a : b : c = 0.45 : 0.45 : 0.1



ポリマー8 a : b : c = 0.45 : 0.45 : 0.1

【0117】次に、上で得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2 μ mのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。

【0118】一方、分子量10,000、分散度(=Mw/Mn)1.10の単分散ポリヒドロキシスチレンの30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを合成し、比較例1ポリマーとした。また、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートと比較例2ポリマー、メタ/パラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例3ポリマーとした。得られたポリマー1gをプロピレング*

*リコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2 μ mのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。

【0119】これらのポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティング、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ300nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0120】

【表1】

61

62

ポリマー	透過率248nm (%)	透過率193nm (%)	透過率157nm (%)
合成例1ポリマー	93	90	43
合成例2ポリマー	92	90	43
合成例3ポリマー	92	90	40
合成例4ポリマー	93	89	46
合成例5ポリマー	94	90	46
合成例6ポリマー	93	91	54
合成例7ポリマー	92	93	51
合成例8ポリマー	91	84	51
比較例1ポリマー	88	3	10
比較例2ポリマー	94	90	10
比較例3ポリマー	80	4	11

【0121】[実施例] 分子量6,000、 $m/p=0.4/0.6$ のクレゾールノボラック5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)20gに十分に溶解させ、0.2 μ mのフィルターで濾過して、下地膜材料を作成した。

【0122】次に、シリコンウェハーに下地膜材料をスピコートし、100℃で90秒間、次いで300℃で120秒間ハードベークして、下地膜を作成した。次いでインターミキシング防止剤として、DUV-30(日産化学製)をスピコートし、100℃で90秒間、次いで200℃で120秒間ハードベークして55nmの膜厚で製膜した。その上に、上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法により調製した珪素含有レジスト液をスピコートして、100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを100nmの厚さにし *

*た。

【0123】これをKrFエキシマレーザーステッパー(ニコン社、NSR-S202A, NA-0.6、 $\sigma 0.75$ 、2/3輪帯照明)を用いて露光し、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行った。0.25 μ mL/Sが1:1で解像している露光量を最適露光量とした。また、この露光量で解像している最小の寸法を解像度とした。

【0124】その後、酸素ガスプラズマによるエッチングによって、珪素含有レジストパターンをマスクとして下地膜を加工した。結果を表2に示す。

【0125】

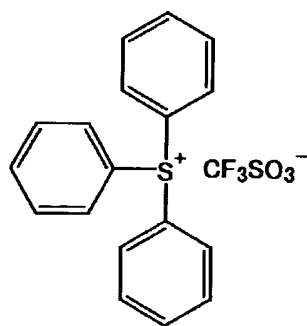
【表2】

63

64

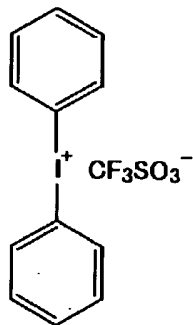
ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 ／架橋剤 (重量部)	最適露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリギラルミン (0.1)	—	30	0.18
合成例2 (100)	PAG1 (2)	トリギラルミン (0.1)	—	28	0.18
合成例3 (100)	PAG1 (2)	トリギラルミン (0.1)	—	33	0.18
合成例4 (100)	PAG1 (2)	トリギラルミン (0.1)	—	48	0.18
合成例5 (100)	PAG1 (2)	トリギラルミン (0.1)	—	43	0.17
合成例6 (100)	PAG1 (2)	トリギラルミン (0.1)	—	30	0.19
合成例7 (100)	PAG1 (2)	トリギラルミン (0.1)	—	32	0.19
合成例8 (100)	PAG1 (2)	トリギラルミン (0.1)	—	40	0.17
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリギラルミン (0.1)	DR1 (10)	28	0.18
合成例1 (100)	PAG2 (2)	トリギラルミン (0.1)	—	18	0.18
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリエタールミン (0.1)	—	33	0.17
合成例1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	—	36	0.17

【0126】
【化34】



PAG1

*【0127】
【化35】



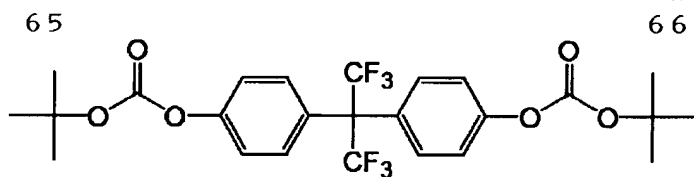
PAG2

30

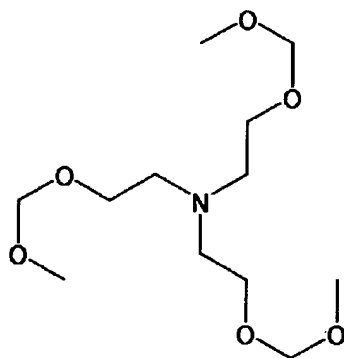
* 40

(34)

特開2001-226432



DRI



TMMEA

【0128】上記の結果より、F2(157nm)の波長においても十分な透明性を確保でき、KrFの露光において高い解像力を得、酸素プラズマエッチングにおい*

*でもパターンの崩れや極端な膜減りが生じず、2層レジストとして十分な実用性があることがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 原田 裕次

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA10 AB16

AC06 AC08 AD03 BE00 BE10

BF07 BF09 BG00 CB14 CB34

CB41 CC03 FA01 FA12 FA41

4J100 AL26P AL26Q BA02P BA03Q

BA04Q BA11Q BA15P BA72P

BA72Q BA80P BA81P BA82P

BC03Q BC04Q BC08Q BC09Q

BC12Q BC22Q BC23Q BC51P

BC53Q BC60Q CA01 CA03

DA01 JA38